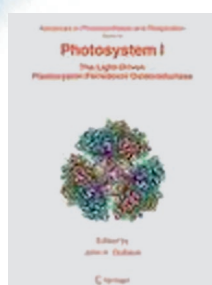




## Photosystem I



Advances in Photosynthesis and Respiration, Bd. 24. Herausgegeben von John H. Golbeck. Springer, Dordrecht 2006. 716 S., geb., 266.00 €. — ISBN 978-1-4020-4256-6

In der von Cyanobakterien, Grünalgen und höheren Pflanzen betriebenen Photosynthese werden Kohlendioxid und Wasser mithilfe von Sonnenenergie in Biomasse umgewandelt, wobei als „Abfallprodukt“ jener molekulare Sauerstoff entsteht, der für das Überleben von Mensch und Tier auf der Erde unverzichtbar ist. Lichtinduzierte Energie- und Elektronentransferprozesse ermöglichen chemische Reaktionen, die schließlich zur Oxidation von Wasser, der Reduktion von  $\text{NADP}^+$  und dem Aufbau eines Protonengradienten über die Photosynthesemembran führen. Letzterer wird für die ATP-Produktion genutzt. Die unmittelbar lichtgetriebenen Prozesse werden von zwei membranständigen Pigment-Protein-Komplexen – den Photosystemen (PS) I und II – katalysiert. PSII enthält den Wasserspaltungsapparat und nutzt die aus dem Wasser extrahierten Elektronen zur Reduktion von Plastochinon zu Plastohydrochinon. Dieses diffundiert durch die Membran zu einem weiteren Membranprotein, dem Cytochrom- $b_6f$ -Komplex, wo es wieder oxidiert wird. Die Elektronen werden auf ein wasserlösliches Elektronentransportprotein übertragen (Plastocyanin oder Cytochrom  $c_6$ ), das sie seinerseits an PSI

weitergibt. PSI leitet die Elektronen dann über Ferredoxin an die für die NADPH-Produktion zuständigen Enzyme weiter.

Das vorliegende Buch zum Photosystem I ist der 24. Band der Reihe *Advances in Photosynthesis and Respiration*, und es ergänzt Band 22, in dem das PSII behandelt wurde. Der Herausgeber, John H. Golbeck (Pennsylvania State University), ist einer der führenden Experten auf dem Gebiet. Das Buch enthält eine aktuelle Sammlung von 40 Übersichtsartikeln, die von insgesamt 80 Wissenschaftlern aus 13 Ländern verfasst wurden.

PSI ist ein aus vielen Untereinheiten aufgebauter Pigment-Protein-Komplex, der über 100 Cofaktoren bindet (Chlorophylle, Carotenoide, Lipide, Eisen-Schwefel-Cluster, Phyllochinone) und sowohl Lichtsammel- als auch Ladungstrennungsprozesse vermittelt. Die Energie jedes von den Lichtsammel-pigmenten absorbierten Photons wird zum Reaktionszentrum (RZ) transferiert. Das RZ enthält zwei symmetrie-bezogene Äste von Cofaktoren, die potenzielle Elektronendonoren oder -akzeptoren sind. Hier wird die Anregungsenergie in einen Ladungstransferzustand umgewandelt. Die darauffolgenden schnellen Elektronentransferprozesse über eine Kette von Akzeptoren ermöglichen eine Stabilisierung der Ladungstrennung, was eine notwendige Voraussetzung ist für die folgenden langsameren Redoxreaktionen mit den löslichen Elektronentransportproteinen.

Um eine derart komplexe molekulare Maschine wie PSI zu verstehen, ist ein interdisziplinärer Zugang notwendig. Diese Tatsache spiegelt sich in dem breiten Themenspektrum des Buches wider, das von Mikrobiologie und Mutagenese über Strukturanalyse, Spektroskopie, Biochemie und theoretische Modellierung bis zu Aspekten der Evolution reicht. Um dem Leser zu helfen, sich in dieser Fülle von Themen zurechtzufinden, ist das Buch in elf Kapitel unterteilt.

Der erste Teil gibt einen interessanten Einblick in frühe Entwicklungen auf dem Forschungsgebiet. Alle Autoren dieses Kapitels haben selbst bahnbrechende Arbeiten zur PS-I-Forschung beigetragen, die sie auf anschauliche

Weise beschreiben. Der Leser gewinnt einen Eindruck von der Schwierigkeit, Details der funktionellen Mechanismen eines Pigment-Protein-Komplexes ohne Strukturinformationen aufzuklären. Dementsprechend war die Röntgenstrukturbestimmung des cyanobakteriellen PSI bei 2.5 Å Auflösung durch Jordan et al. im Jahr 2001 ein wichtiger Durchbruch in der Photosyntheseforschung. Diese und ähnliche Strukturen werden zusammen mit neueren Daten aus pflanzlichen Systemen in Teil II ausführlich vorgestellt und in Teil III durch Strukturinformationen über die peripheren Proteine von PSI ergänzt.

Die nächsten beiden Kapitel behandeln die Untersuchung von Anregungsenergie- und Elektronentransfer mit spektroskopischen Methoden (Teil IV) sowie die genetische Manipulation des PSI (Teil V). An dieser Stelle erscheint die Unterteilung und Anordnung der Kapitel etwas willkürlich, da Teil IV einen engeren Bezug zu den folgenden Kapiteln hat als zu Teil V.

Es ist nicht überraschend, dass sich die meisten Arbeiten zu einem lichtgetriebenen Redoxenzym spektroskopischer Methoden bedienen, um funktionelle Cofaktorzustände und Elektronentransfergeschwindigkeiten zu ermitteln. Entsprechend bilden diese Themen einen Schwerpunkt, und die Kapitel VI (Spektroskopie) und VII (Kinetik) sind auch am umfangreichsten. Im Vordergrund stehen dabei die optische, IR- und EPR-Spektroskopie sowie zeitaufgelöste optische und EPR-Techniken. Im Zusammenhang damit steht die intensive und anhaltende Debatte über die Richtung des Elektronentransfers im RZ, d.h. die Frage, ob nur einer oder beide Äste im RZ funktionell aktiv sind. Das Buch präsentiert eine Vielfalt experimenteller Daten, die als Beweise für die eine wie für die andere Variante interpretiert werden. An diesem Beispiel zeigt sich deutlich, dass die Kenntnis der Röntgenstruktur allein noch nicht für ein Verständnis der Funktionsweise eines Proteins ausreicht.

Teil VIII enthält Beiträge über die Genetik und den Zusammenbau des PSI, während Teil IX die theoretische Modellierung behandelt. Die Anordnung der Themen ist hier wieder nicht ganz nachvollziehbar, weil Teil IX in einem engen Zusammenhang zur Spek-

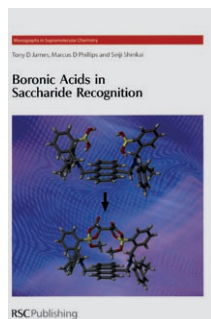
troskopie und Kinetik steht, nicht aber zur Genetik. Teil X präsentiert Artikel über Themen wie zyklischen Elektronentransfer und Photoinhibition, während Teil XI die Evolution des PSI und verwandter Proteine behandelt. Das Buch wird durch eine Reihe von nützlichen Anhängen ergänzt. Neben Autoren- und Sachverzeichnis gibt es noch einen Organismenindex, einen Mutantenindex und einen Gen- und Genproduktindex.

Jeder Einzelbeitrag liefert eine gründliche Übersicht über den aktuellen Stand des jeweiligen Teilgebiets. In den meisten Fällen ist die Einführung in das Thema auch für den Nichtspezialisten geeignet. Dies macht das Buch nicht nur zu einer wichtigen Informationsquelle für Experten, es kann auch als Einstiegsliteratur für Doktoranden empfohlen werden. Das Buch erscheint zum richtigen Zeitpunkt, da die Strukturinformationen schon seit einigen Jahren verfügbar sind und in die Interpretationen der Daten einfließen. Es ist die zurzeit umfassendste und aktuellste Darstellung der PS-I-Forschung. Jeder, der mit PSI arbeitet, sollte das Buch auf seinem Schreibtisch haben.

Frank Müh, Jan Kern, Athina Zouni  
Max-Volmer-Laboratorium für  
Biophysikalische Chemie  
Technische Universität Berlin

DOI: 10.1002/ange.200685521

### Boronic Acids in Saccharide Recognition



Von Tony D. James,  
Marcus D. Phillips  
und Seiji Shinkai.  
Royal Society of  
Chemistry, Cam-  
bridge 2006.  
174 S., geb.,  
99.95 £.—ISBN  
978-0-85404-537-6

Der Entwurf synthetischer Rezeptoren ist eines der zentralen Forschungsthemen der supramolekularen Chemie.

Rezeptoren können in der Analyse oder der Stofftrennung verwendet werden, oder sie zeigen biologische oder katalytische Aktivitäten. Aber auch ganz allgemein ist das Forschungsgebiet von Interesse, denn es dient als Testfeld für Techniken und Ideen in der supramolekularen Chemie. Ähnlich wie sich Synthesechemiker an Naturstoffen orientieren, um ihre Fertigkeiten zu vervollkommen, so orientieren sich supramolekulare Chemiker an Zielmolekülen, deren Bindung und Erkennung sie untersuchen. Zu den aktuellsten und anspruchsvollsten Zielmolekülen zählen Kohlenhydrate. Die Rolle der Kohlenhydraterkennung in der Biologie wird intensiv erforscht, und Sensoren für Kohlenhydrate, besonders für Glucose, sind in der Behandlung von Diabetes mellitus sehr wichtig. Andererseits sind Kohlenhydrate keine „einfachen“ Substrate. Sie sind größer und komplexer als die meisten anderen in der supramolekularen Chemie verwendeten Substrate, und sie unterscheiden sich untereinander nur geringfügig. Zudem ähnelt ihre charakteristische funktionelle Gruppe, die Hydroxygruppe, den  $H_2O$ -Molekülen ihrer natürlichen Umgebung, was die Unterscheidung zwischen Substrat und Lösungsmittel – die entscheidende Aufgabe eines Rezeptors – extrem schwierig werden lässt.

Bei der Entwicklung synthetischer Rezeptoren für Kohlenhydrate wurden bisher zwei Strategien angewendet. Der eine Ansatz ist im Wesentlichen biomimetisch und nutzt die nichtkovalenten Wechselwirkungen von Kohlenhydratbindenden Proteinen wie Lectinen. In organischen Medien, wo die Unterscheidung zwischen Substrat und Lösungsmittel weniger ins Gewicht fällt, wurden mit diesem Ansatz einige Erfolge erzielt, bei wässrigen Systemen kam es jedoch erst in allerjüngster Zeit zu ersten Fortschritten. Die zweite Strategie, die in diesem Buch im Mittelpunkt steht, basiert auf der Tendenz von Boronsäuren, mit 1,2- und 1,3-Diolen cyclische Boronate zu bilden. Da dabei kovalente Bindungen entstehen, besteht die Streitfrage, ob diese Methode wirklich in den Bereich der supramolekularen Chemie fällt. Immerhin: Die Esterbildung erfolgt kinetisch kontrolliert, und die meisten werden zustimmen, dass dies mit den grund-

legenden Konzepten der supramolekularen Chemie in Einklang ist. Doch weit- aus wichtiger ist, dass die Methode funktioniert. Sogar einfache Boronsäuren binden Kohlenhydrate in Wasser mit bemerkenswerten Assoziationskonstanten. Somit kann sich das Moleküldesign in einem bereits weit fortgeschrittenen Stadium auf die Steuerung der Selektivität und die Optimierung der Affinität konzentrieren. Reportergruppen wie Fluorophore können ebenfalls eingebaut werden, und die Entwicklung von Kohlenhydratsensoren ist ein Schlüsselziel.

James und Shinkai haben auf diesem Gebiet bahnbrechende Arbeiten geleistet und bereits mehrere Übersichtsartikel verfasst. Dass sie ihr umfangreiches Wissen jetzt in Buchform vermitteln, ist sehr erfreulich. Das Buch beginnt mit einer kurzen Einleitung und einem Kapitel mit allgemeinen Bemerkungen zur Kohlenhydraterkennung. Insbesondere wird das medizinische Potenzial eines supramolekularen, nichtbiologischen Sensors für Glucose herausgestellt. Obgleich die aktuellen, enzymbasierten Methoden effektiv und leicht anzuwenden sind, bleibt genügend Raum für Verbesserungen. Beispielsweise wäre ein synthetischer Rezeptor sicher widerstandsfähiger als ein proteinbasiertes System. Die Folge wäre eine längere Wirksamkeit und die Möglichkeit der Sterilisierung. In Kapitel 3 gehen die Autoren detailliert auf das Boronat-Diol-Gleichgewicht ein, ein Thema, das in früheren Übersichtsartikeln meist vernachlässigt wurde. In den folgenden Kapiteln werden die bis dato bekannten Systeme vorgestellt. Fluoreszenzsensoren für Kohlenhydrate stehen in den Kapiteln 4 und 5 im Mittelpunkt. Zunächst werden Systeme besprochen, in denen ein interner Ladungstransfer (ITC) und Photoelektronentransfer (PET) stattfinden. Die Nutzung ditopischer Strukturen zur Selektivitätssteuerung wird ebenso erörtert wie die Anwendung der intramolekularen Amin-Boran-Wechselwirkungen zur Fluoreszenzdetektion. Darauf aufbauend wird in Kapitel 5 eine modulare Methode zur Synthese von Fluoreszenzsensoren für Kohlenhydrate beschrieben. Weitere Sensoren, die z.B. einen kolorimetrischen und elektrochemischen Nachweis ermöglichen, werden in Kapitel 6 vor-